

DERWENT-ACC-NO: 1992-427915

DERWENT-WEEK: 199252

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water-based coating compsn. forming water and heat
resistant thin film contg. modified epoxy! resin, aq.
acrylic! resin or aq. polyester resin, and amino resin

INVENTOR: FUJINO K; IWASHI M ; KOSHIZAWA S ; MAEDA K

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON INK & CHEM KK[DNIN]

PRIORITY-DATA: 1991JP-094165 (April 24, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 04323277 A</u>	November 12, 1992	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04323277A	N/A	1991JP-094165	April 24, 1991

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C09D5/02	20060101
CIPS	C09D133/04	20060101
CIPS	C09D161/20	20060101
CIPS	C09D163/00	20060101
CIPS	C09D167/00	20060101
CIPS	C09D5/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04323277 A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains as resin components (a) modified epoxy resin, (b) aqueous acrylic resin or aqueous polyester resin and (c) amino resin. (a), (b) and (c) are contained in 5 to 15, 35 to 75 and 20 to 50 wt.% by solid respectively. (a) is obtd. by reacting a diglycidyl cpd. of formula (I) with monobasic acid and dibasic acid in an epoxy gp./carboxyl gp. equiv. ratio of 1.0:1.0 to 1.2 and a monobasic acid/dibasic acid equiv. ratio of 1.0:1.0 to 2.0 until epoxy gp. disappears and then reacting polybasic acid anhydride with the reaction product. It has an acid value of 30 to 100 mgKOH/g.

Pref. monobasic acid is hydroxycarboxylic acid. Preferred (c) are methyletherified melamine resin and methyletherified benzoguanamine resin.

ADVANTAGE - The compsn. forms a film with good resistance to water and heat, strong adhesion and good processibility and is suitable for outer coating of can.

TITLE-TERMS: WATER BASED COATING COMPOSITION FORMING HEAT RESISTANCE THIN FILM
CONTAIN MODIFIED POLYPOXIDE RESIN AQUEOUS POLYACRYLIC POLYESTER
AMINO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平4-323277

(43)公開日 平成4年(1992)11月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/04	P G G	7242-4 J		
5/02	P P U	6904-4 J		
161/20	P H K	8215-4 J		
163/00	P J M	8416-4 J		
	P K C	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-94165	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成3年(1991)4月24日	(72)発明者	越沢 秀一 埼玉県川口市川口6-5-40-105
		(72)発明者	前田 清和 埼玉県蕨市錦町2-7-24
		(72)発明者	藤野 浩二 東京都板橋区坂下3-30-16
		(72)発明者	岩橋 正典 埼玉県浦和市別所3-37-15
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 水性塗料組成物

(57)【要約】

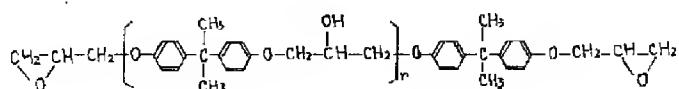
【構成】 水性皮膜形成性樹脂、アミノ樹脂及びビスフェノールA骨格を有するジグリシジル化合物とカルボキシル化合物との反応生成物を含有して成る水性塗料組成物。

【効果】 この組成物は耐水性・加工性に優れた塗膜を形成することが出来、缶外面塗料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)一般式(I)で表される化合物と一塩基酸及び二塩基酸とを、エポキシ基/カルボキシル基=1.0/1.0~1.2、かつ一塩基酸/二塩基酸=1.0/1.0~2.0の当量比で、エポキシ基が消失するまで反応させた後、多塩基*

一般式(I)



$n = 0$ 又は 1

【請求項2】 一塩基酸が、1分子中に水酸基、カルボキシル基の両方を有するオキシカルボン酸である請求項1の水性塗料組成物。

【請求項3】 アミノ樹脂がメチルエーテル化ベンゾグアニン樹脂である請求項1の水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性塗料組成物に関し、更に詳しくは、樹脂成分中に、ビスフェノールA骨格を有するエポキシ化合物と多塩基酸との反応生成物を含有させることによって、塗膜の付着性、加工性を改良した水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 清涼飲料水等を収容する飲料缶及び食品を包装する食品缶の外面は、缶材の腐食を防止し、美的商品価値を高め、かつ食品殺菌処理時の熱処理工程に耐えうる塗膜によって被覆されている。

【0003】 従来このような被覆は、エポキシアミノ系樹脂、アクリルアミノ系樹脂、ポリエステルアミノ系樹脂等の有機溶剤溶液を主成分とする溶剤型塗料をロールコーティングにて塗装し、ガスオーブンにて乾燥する方法によりがされている。しかし、この方法は、乾燥時に多量の溶剤揮散をもたらすので大気汚染の原因となり、また、省資源の点からも好ましくない。そこで、これらの問題点を解決する為に、種々の水性塗料が提案されている。

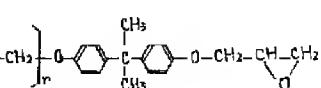
【0004】 公知の水性塗料は、アクリル系、ポリエステル系等の水性皮膜形成性樹脂とアミノ樹脂を主成分とするものであるが、塗膜の耐水性に欠けるという基本的な欠点があった。

【0005】 この欠点を是正する為に、特公昭52-1735号公報、特開昭63-113086号公報等には、特定の構造を有する皮膜形成性樹脂を使用した水性塗料が提案されている。しかし、このような手段によって、塗膜の耐水性に向上は見られるものの、その性能は溶剤型塗料のレベルまでは到達していなかった。

【0006】 また、メチル化メラミン樹脂、メチル化ベンゾグアニン樹脂等のアミノ樹脂の配合比を高めるこ

*酸無水物を反応させて得られる酸価30~100mgKOH/gの変性エポキシ樹脂、(b)水性アクリル樹脂もしくは水性ポリエステル樹脂及び(c)アミノ樹脂を樹脂成分として含有することを特徴とする水性塗料組成物。

【化1】



とによって、耐水性の向上を計ることも試みられているが、この手段を用いた場合には付着性、加工性の低下が避けられなかった。

【0007】 そこで、塗膜の耐水性と付着性、加工性のバランスを探る方法として、ポリエーテルポリオール類の添加が、特開昭58-219269号公報、特開昭63-243173号公報等によって開示されている。しかしながら、この方法は熱水中に於ける塗膜硬度の低下をもたらし、実用上満足出来る水性塗料を与えるものではなかった。

【0008】 このように従来技術では、塗膜の耐水性、付着性・加工性、熱水中の硬度のバランスを探ることが困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記現状に鑑みて為されたものであり、その目的とするところは、飲料缶・食品缶殺菌処理の熱処理工程に耐えうる耐水性及び各種缶形態に加工しうる付着性・加工性を有する塗膜を形成しうる水性塗料組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決する為の手段】 本発明者等は、水性皮膜形成性樹脂とアミノ樹脂を配合した塗料について鋭意研究を重ねた結果、第三の樹脂成分として、ビスフェノールA骨格を有するエポキシ化合物と多塩基酸との反応によって得られる変性エポキシ樹脂を含有させた塗料が、塗膜の耐水性及び付着性・加工性の双方に優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

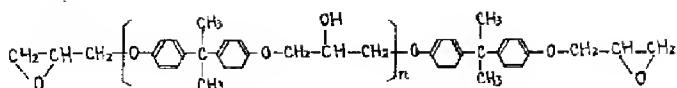
【0011】 即ち、本発明は上記課題を解決する為に、(a)一般式(I)で表される化合物と一塩基酸及び二塩基酸とを、エポキシ基/カルボキシル基=1.0/1.0~1.2、かつ一塩基酸/二塩基酸=1.0/1.0~2.0の当量比で、エポキシ基が消失するまで反応させた後、多塩基酸無水物を反応させて得られる酸価30~100mgKOH/gの変性エポキシ樹脂、(b)水性アクリル樹脂もしくは水性ポリエステル樹脂及び(c)アミノ樹脂を樹脂成分として含有することを特徴とする水性塗料組成物を提供する。

【0012】

【化2】

3

一般式(I)



4

 $n = 0$ 又は 1

【0013】以下、本発明の組成物について更に詳細に説明する。本発明に使用する酸価30~100の変性エポキシ樹脂は、一般式(I)で表されるビスフェノールA骨格を有するジグリシジル化合物と一塩基酸及び二塩基酸とを、エポキシ基/カルボキシル基=1.0/1.0~1.2(当量比)、かつ、一塩基酸/二塩基酸=1.0/1.0~2.0(当量比)で、エポキシ基が消失するまで反応させた後、生成物の水酸基に多塩基酸無水物をハーフエステル化する方法で合成される。

【0014】一般式(I)で表されるビスフェノールA骨格を有するジグリシジル化合物の例としては、エピコート828、834(油化シェルエポキシ社製)、AER-330、331、34、337(旭化成社製)、エピクロン850、860(大日本インキ化学社製)等が挙げられる。本発明の変性エポキシ樹脂の合成に使用する一塩基酸としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の天然油脂から得られる脂肪酸類、イソペンタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸等のオレフィンから誘導される飽和分岐脂肪酸類、二塩基酸無水物と多価アルコールとの半エステル化物、或はグリコール酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸等のオキカルボン酸類が例示できる。これらのうち、好ましいものはオキカルボン酸である。

【0015】本発明の変性エポキシ樹脂の合成に使用する二塩基酸の例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

【0016】本発明の変性エポキシ樹脂の合成に使用する多塩基酸無水物の例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ビロメリット酸等が挙げられる。

【0017】本発明の変性エポキシ樹脂を得るには、例えば、一般式(I)で表されるジグリシジル化合物1.0モルに対し、二塩酸0.5モル及び一塩基酸1.0モルを混合して、90°C~120°Cの温度でエポキシ基が消失するまで反応させた後、生成物の水酸基に多塩基酸無水物0.5~1.0モルをハーフエステルの形で付加させればよい。

【0018】この反応は無溶媒或は反応に関与しない溶媒中で行い、必要ならばアミン化合物のような触媒を使用してもよい。変性エポキシ樹脂の酸価が30より小さい

10

と、これを配合した塗料の安定性に支障が有り、また、100より大きいと塗膜の耐水性が低下するので、一般式(I)

で表される化合物と一塩基酸/二塩基酸とのエステル化物への多塩基酸無水物の付加量は、該無水物がハーフエ

ステルの形で付加した生成樹脂の酸価が30~100となる

ように決定する必要がある。

【0019】塗料配合に際して、この変性エポキシ樹脂を必ずしも水性化する必要はないが、その配合量及び組み合わせるアクリル樹脂の組成によっては、水性化した後混合した方が良い場合もある。

【0020】水性化するには、樹脂中のカルボキシル基をアンモニアもしくは有機アミン等の揮発性塩基で完全もしくは部分中和して、水性媒体中に溶解或は分散させればよい。ここで、水性媒体とは水を主成分とする親水性

有機溶剤との混合物であって、親水性有機溶剤の例として

は、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコールの如きアルコール系溶剤;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルの如きセロソルブ系溶剤が挙げられる。

【0021】本発明で使用する水性アクリル系樹脂は、例えば、次の方法に従って製造することが出来る。即ち、

(a) α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸、(b)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び前記(a)及び(b)と共に重合可能なビニルモノマーを含有するビニルモノマー混合物を有機溶剤中でラジカル重合させて得られる共重合体溶液から余剰の有機溶剤を減圧溜去した後、アンモニア、有機アミン等の揮発性塩基で水性化する方法、もしくは共重合体溶液に揮発性塩基及び水を添加した後、余剰の有機溶剤を水と共に減圧溜去する方法。

【0022】 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられるが、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。これらの使用量は5~20重量%の範囲が好ましい。

【0023】ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの使用量は3~30重量%の範囲が好ましい。

【0024】前記(a)及び(b)と共に重合可能なビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ブ

40

マーとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブ

チル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシルの如きアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル；スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、ビニルエチルエーテル等が挙げられる。これらのモノマーは、その使用量50～92重量%の範囲で、塗膜の硬度と可とう性を勘案して種類及び共重合量を選択することが出来る。

【0025】重合時に用いる溶剤としては、上述したアルコール系もしくはセロソルブ系の親水性溶剤が使用できる。本発明で使用する水性ポリエステル樹脂は、例えば、次の方法に従って製造することが出来る。

【0026】即ち、2～4価のアルコールと2～4価のカルボン酸（もしくは無水物）とを、加熱熔融し、反応温度160～250℃で、反応物の酸価が40～80mgKOHとなるまで脱水縮合させ、生成物を揮発性塩基で中和して、水性媒体中に溶解もしくは分散させる方法。

【0027】2価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0028】また、3価及び4価のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。2～4価のカルボン酸としては、例えば、変性エポキシ樹脂の説明に於いて例示した二塩基酸及び多塩基酸無水物が挙げられる。

【0029】本発明で使用するアミノ樹脂としては、例えば、アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂が挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して使用することが出来る。好ましい樹脂はメチルエーテル化メラミン樹脂もしくはメチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂である。

【0030】本発明で使用する(a)変性エポキシ樹脂、(b)水性アクリル樹脂もしくは水性ポリエステル樹脂、(c)アミノ樹脂の好ましい使用割合は、樹脂固形分として、(a)5～15重量%、(b)35～75重量%、(c)20～50重量%である。

【0031】塗料を調製するには、上記(a)、(b)、及び(c)を混合し、更に必要に応じて、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸或はこれらのアミン塩を硬化触媒として樹脂固形分100部に対し、0.1～1.0部添加すればよい。

【0032】本発明の水性塗料組成物には、従来公知の消泡剤、レベリング剤、滑剤、顔料等を添加することが可

能である。本発明の水性塗料組成物は、ロールコート、スプレー、刷毛塗り等、公知の手段により塗装することが出来る。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例にて具体的に説明する。例中「部」及び「%」は、「重量部」、「重量%」を各々表す。

【0034】合成例1（変性エポキシ樹脂aの合成）

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を具備した容量1リットルの四ッロフラスコに、エピコート828（油化シェルエポキシ社製）300.8部、アジピン酸58.4部、ジメチロールプロピオン酸107.2部、ジエチレングリコールジメチルエーテル48.0部及び2-メチルイミダゾール1.52部を仕込み、110℃に昇温した。同温度で10時間反応を行い、反応物中のエポキシ基が消失したことを確認した後、無水コハク酸24.0部を加え、110℃で1時間反応させた。次いでブチルセロソルブ119.6部を添加し、ジメチルアミノエタノール28.5部で中和した後、水292.7部で希釈して、不揮発分50.5%、粘度（ガードナー）W-X、酸価17.0の透明粘ちゅうな変性エポキシ樹脂水溶液を得た。

【0035】合成例2（変性エポキシ樹脂bの合成）

合成例1と同様の反応器に、エピコート828 300.8部、セバシン酸80.8部、グリコール酸60.8部、ジエチレングリコールジメチルエーテル48.0部、及び2-メチルイミダゾール1.52部を仕込み、合成例1と同様の操作で、反応物のエポキシ基が消失するまで反応させた後、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸40.3部を加え、110℃で1時間反応させた。次いで、ブチルセロソルブ123.7部を添加し、ジメチルアミノエタノール21.4部で中和した後、水289.6部で希釈して、不揮発分50.1%、粘度Z、酸価16.5の透明粘ちゅうな変性エポキシ樹脂水溶液を得た。

【0036】合成例3（変性エポキシ樹脂cの合成）

合成例1と同様の反応器にエピクロン860（大日本インキ化学工業社製）295.2部、アジピン酸43.8部、ジメチロールプロピオン酸80.4部、ジエチレングリコールジメチルエーテル46.5部、2-メチルイミダゾール1.47部を仕込み、合成例1と同様の操作で、反応物のエポキシ基が消失するまで反応させた後、無水コハク酸36.0部を加え、110℃1時間反応させた。次いで、ブチルセロソルブ103.0部を添加し、ジメチルアミノエタノール32.0部で中和した後、水262.4部で希釈して、不揮発分50.2%、粘度Y-Z、酸価25.0の透明粘ちゅうな変性エポキシ樹脂溶液を得た。

【0037】合成例4（水性アクリル樹脂の合成）

攪拌機、還流冷却器、滴下槽、温度計、窒素ガス導入管を具備した容量1リットルの四ッロフラスコにエチレングリコールモノイソプロピルエーテル450部を仕込み、120℃まで昇温した。同温を保持しつつ、滴下槽から、アクリル酸18部、ヒドロキシエチルメタクリート90部、スチレン57部、アクリル酸ブチル135部、過酸化ベンゾイル18部の混合物を4時間に亘って連續滴下した。滴下終了1時間後にジ-*t*-ブチルパーオキサイド3部を添加し、更に2時間

反応を行った。生成溶液を80℃まで冷却し、減圧下に合成溶剤375部を留去した後、ジメチルアミノエタノール20部を添加混合して不揮発分50.9%、粘度23の透明なアクリル樹脂水溶液を得た。

【0038】合成例5(水性ポリエステル樹脂の合成)
攪はん機、精溜管、デカンター、コンデンサー、温度計、窒素ガス導入管を具備した1リットルの四ッロフラスコに、ネオペンチルグリコール187.2部、アジピン酸26.3部、無水フタル酸79.9部、無水トリメリット酸92.2部を仕込み、160℃まで加熱して内容物を熔融させた。同温度より、縮合水を系外に除去しながら、2時間をして190℃まで昇温した。同温度で更に反応を進め、酸価53.0となったところで、160℃まで冷却し、ブチルセロソルブ78.2部を加えた後、80℃まで降温した。ジメチルアミノエタノール28.5部を添加し、水245部で希釈して不揮発分49.0、粘度7、酸価26.0の透明なポリエステル樹脂溶液を得た。

【0039】合成例6(メチルエーテル化ベンゾグアミン(アミノ樹脂a)の合成)
冷却器、温度計を付した容量1リットルの四ッロフラスコに、ベンゾグアミン187部(1モル)、80%パラホルムアルデヒド225部(6モル)、メタノール384部(12モル)を仕込み、30%苛性ソーダ溶液でpH9.0に調整した後、70℃に昇温し、同温度で1.5時間メチロール化反応を行った。反応終了後、反応溶液を50%硫酸でpH4.0に調整し、70℃で4時間*

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
水性アクリル樹脂	50	50	50		55	50			
水性ポリエステル樹脂				50			55	50	55
サイメル301	40	40		40	45	40	45	40	
アミノ樹脂a			40						45
変性エポキシ樹脂a	10		10						
変性エポキシ樹脂b		10							
変性エポキシ樹脂c				10					
BA-8グリコール						10		10	

【0044】実施例1~4、比較例1~5で得た塗料について、下記の塗膜物性試験を行い、その結果を第2表に示した。

※【0045】

【表2】

※

第2表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
耐水性	○	○	○	○	○	○~△	○	○~△	○
付着性	○	○	○	○	△	○	△	○	△
加工性	○	○	○	○	△	○	△	○	○
耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
湯中硬度	○	○	○	○	○	×	○	×	○

【0046】各試験方法は下記の通りである。

1. 塗膜物性試験: 厚さ0.23mmのブリキ板にバーコーターを用いて乾燥後塗膜厚7μとなるように塗料を塗布し、180℃のオーブン中で10分間乾燥させてテストパネルを作成した。このパネルを次の各試験に供した。

【0047】1-1. 耐水性試験: テストパネルを沸騰水中に30分間浸漬した後、塗膜の状態を評価した。

1-2. 付着性試験: 基盤目剥離試験を行った。

【0048】1-3. 加工性試験: エリクセン試験を行った。

1-4. 耐衝撃性試験: デュポン式、1/2inch、500g荷重で試験した。

【0049】1-5. 湯中硬度:

テストパネルを80℃の湯中に浸漬し、湯中での鉛筆硬度を測定した。

50

なお、評価基準は以下の通りである。

【0050】

◎：優秀

○：良好

△：やや不良

×：不良

【0051】

【発明の効果】本発明の水性塗料組成物は、缶内容物の殺菌時の熱処理工程に耐え得る耐水性・熱水中硬度及び各種缶形態に加工しうる下地付着性・加工性を有する塗膜を形成することが出来る。

【0052】従って、本発明の水性塗料組成物は、高度の加工性を要求される飲料缶、食品缶の外面塗料として有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

C 09 D 167/00

識別記号

庁内整理番号

P L B

8933-4 J

F I

技術表示箇所